



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Campus
de l'Alimentació
Universitat de Barcelona

EFFECTE DELS PROCESSOS CULINARIS SOBRE ELS COMPOSTOS BIOACTIUS DE L'OLI D'OLIVA



TREBALL DE FI DE GRAU

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE FARMÀCIA I CIÈNCIES DE L'ALIMENTACIÓ

AUTORA: SÍLVIA MURLÀ FERNÁNDEZ

ÀMBIT DE TREBALL: REVISIÓ BIBLIOGRÀFICA

TEMÀTICA: NUTRICIÓ I BROMATOLOGIA

CONVOCATÒRIA: JUNY 2019

Agraïments

Primer de tot agrair a la meva família, la meva mare Anna i el meu pare Marc, i també l'Adrià Juncà per donar-me tot el suport necessari en tot aquest procés.

També li vull agrair a la meva tutora, per la seva cooperació i seguiment del treball. Gràcies a la seva ajuda, per orientar-me i ajudar-me a elaborar el treball.

RESUM

L'oli d'oliva és un aliment bàsic de la dieta Mediterrània, conegut per els seus efectes beneficiosos per a la salut. L'oli d'oliva verge, al no patir un procés de refinació, conté una gran quantitat de compostos bioactius, que són els que li proporcionen un seguit d'efectes beneficiosos, sent més rellevants a nivell nutricional.

Aquests efectes però, es veuen qüestionats quan aquest oli pateix algun procés tèrmic. L'objectiu principal d'aquest treball és oferir una revisió acurada d'estudis publicats sobre l'avaluació de l'efecte que té fregir, bullir i coure/escalfar al microones oli d'oliva verge, per tal de valorar com afecta aquest tractament els compostos bioactius presents i per tant, la qualitat nutricional de l'oli. Els resultats mostren que hi ha una disminució de gairebé tots els compostos, sent els compostos fenòlics i l' α -tocoferol els més afectats. Per altra banda, els fitosterols i els àcids triterpènics es mostren estables a qualsevol temperatura i procés de cocció. Per contra, la proporció d'àcid oleic incrementa lleugerament en alguns casos durant la fregida, a causa de la disminució dels àcids grassos poliinsaturats presents a l'oli.

Així doncs, els tres tipus de coccions afecten a nivell nutricional, disminuint la major part dels compostos bioactius i per tant, reduint l'efecte beneficiós d'aquest oli pel consumidor, sobretot quan es realitzen a major temperatura i major temps d'exposició.

Paraules clau: [oli d'oliva verge], [compostos bioactius], [fregir], [bullir], [microones].

ABSTRACT

TITLE: *Effect of culinary processes on the bioactive compounds of olive oil*

Olive oil is a basic food of the Mediterranean diet, well-known for its health beneficial effects. Virgin olive oil, that have not been subjected to refining process, contains a lot of bioactive compounds, which are those that provide a range of beneficial effects, being more relevant to nutritional level.

However, there is still some doubt about those beneficial effects when this oil suffers some thermal process. The aim of this work is to offer an accurate review of published studies on the evaluation of the effect of frying, boiling and microwave in the virgin olive oil, in order to evaluate how this treatment affects the compounds and therefore the nutritional quality of oil. The results show that there is a decrease of almost all the components, being polyphenols and α -tocopherol the most affected. On the other hand, phytosterols and triterpenic acids shows stability at any temperature and cooking process. In contrast, the proportion of oleic acid increases in some cases during frying, due to the reduction of polyunsaturated fatty acids present in the oil. Therefore, these three cooking practices affect the nutritional qualities by decreasing most of the bioactive compounds and therefore reducing the beneficial effect of this oil by the consumer, especially when performed at higher temperature and exposure time.

Keywords: [virgin olive oil], [bioactive compounds], [frying], [boiling], [microwave].

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	7
1.1. HISTÒRIA.....	7
1.2. L'OLIVERA	7
1.3. PROCÉS D'OBTENCIÓ DE L'OLI D'OLIVA	7
1.4. QUALITAT I TIPOS D'OLI	8
1.5. EFECTE SALUDABLE: DIETA MEDITERRÀNIA I MALALTIES D'ALTA PREVALENCIA	9
1.6. TÈCNIQUES CULINÀRIES-TRACTAMENTS TÈRMICS	10
2. OBJECTIU	12
3. MATERIAL I MÈTODES	12
4. DESCRIPCIÓ DETALLADA DE L'ESTAT ACTUAL DEL CONEIXEMENT.....	13
4.1. COMPOSTOS BIOACTIUS.....	13
4.1.1. INFORMACIÓ GENERAL.....	13
4.1.2. COMPOSTOS BIOACTIUS DE L'OLI D'OLIVA.....	13
4.1.2.1. Àcids grassos monoinsaturats	14
4.1.2.2. Esqualè.....	15
4.1.2.3. Fitosterols	16
4.1.2.4. Carotenoides.....	17
4.1.2.5. Vitamina E	18
4.1.2.6. Àcids triterpènics	18
4.1.2.7. Compostos fenòlics	19
4.2. EFECTE DEL TRACTAMENT TÈRMIC	21
4.2.1. FREGIT.....	21
4.2.1.1. Fregit i àcids grassos monoinsaturats	21
4.2.1.2. Fregit i esqualè.....	22
4.2.1.3. Fregit i fitosterols.....	22
4.2.1.4. Fregit i carotenoides	23
4.2.1.5. Fregit i vitamina E.....	23
4.2.1.6. Fregit i àcids triterpènics.....	24
4.2.1.7. Fregit i compostos fenòlics	25
4.2.2. "PAN-FRYING" VS "DEEP-FRYING"	26
4.2.3. BULLIT	26
4.2.3.1. Bullit i compostos fenòlics.....	27
4.2.3.2. Bullit i vitamina E	27

4.2.4. MICROONES.....	27
4.2.4.1. Microones i esqualè	27
4.2.4.2. Microones i fitosterols	27
4.2.4.3. Microones i carotenoides.....	28
4.2.4.4. Microones i vitamina E	28
4.2.4.5. Microones i compostos fenòlics	28
5. DISCUSSIÓ I VISIÓ CRÍTICA	29
5.1. EFECTE DELS TRACTAMENTS CULINARIS I NECESSITATS DE RECERCA.....	29
5.2. COMPARATIVA: FREGIT/BULLIT/MICROONES	31
6. CONCLUSIONS.....	31
7. APORTACIONS I SUGGERIMENTS.....	33
8. BIBLIOGRAFIA	34

ÍNDIX DE FIGURES

FIGURA 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DE L'ÀCID OLEIC.....	14
FIGURA 2. ESTRUCTURA QUÍMICA DE L'ESQUALÉ	15
FIGURA 3. CICLE DE FORMACIÓ DELS FITOSTEROLS. ADAPTADA A PARTIR (34).	16
FIGURA 4. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL β -SITOESTEROL, STIGMASTEROL I CAMPESTEROL (D'ESQUERRA A DRETA RESPECTIVAMENT)	16
FIGURA 5. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL β -CAROTÈ.	18
FIGURA 6. ESTRUCTURA QUÍMICA DE L' α -TOCOFEROL, VITAMINA E	18
FIGURA 7. ESTRUCTURA QUÍMICA: ÀCID OLENÒLIC I MASLÍNIC.	19
FIGURA 8. ESTRUCTURA QUÍMICA DE L'HIDROXITIRO SOL I TIROSOL	20
FIGURA 9. ESTRUCTURA QUÍMICA DE L'OLEUROPEÏNA (SECOIRIDOID).....	20
FIGURA 10. CONTINGUT D' α -TOCOFEROL I POLIFENOLS (%) EN L'OLI D'OLIVA VERGE EXTRA DE LA VARIETAT ARBEQUINA I PICUAL SOTMESOS A TRACTAMENT TÈRMIC A 180°C (16)	24

ÍNDIX DE TAULES

TAULA 1. LÍMITS LEGALS DELS PARÀMETRES DE QUALITAT DE L'OLI D'OLIVA VERGE EXTRA I L'OLI D'OLIVA VERGE (6)	9
TAULA 2. CANVIS EN LA COMPOSICIÓ D'ÀCIDS GRASSOS (%) DURANT LA FREGIDA A 180°C ADAPTADA A PARTIR DE (16)	21
TAULA 3. CANVIS EN LA COMPOSICIÓ DE FITOSTEROLS (MG/KG) EN L'OLI D'OLIVA VERGE EXTRA VARIETAT ARBEQUINA I PICUAL DURANT L'ESCALFAMENT A 180°C, SEGONS (16)	22
TAULA 4. CONTINGUT DE β -CAROTÈ DURANT EL FREGIT (MG/KG) ADAPTADA A PARTIR DE (7).....	23
TAULA 5. CANVIS EN ELS ÀCIDS TRITERPÈNICS (MG/KG) EN L'OLI D'OLIVA VERGE EXTRA D'ARBEQUINA I PICUAL DURANT L'ESCALFAMENT A 180°C, SEGONS (16).....	25
TAULA 6. TAULA RESUM SOBRE L'EFFECTE DELS TRACTAMENTS CULINARIS EN ELS COMPOSTOS BIOACTIUS.....	29

1. INTRODUCCIÓ

1.1. HISTÒRIA

L'oli d'oliva té una història de milers i milers d'anys enrere. Trobem diferents històries sobre l'origen de l'oli. Tot i així sembla ser que per trobar l'origen geogràfic de la olivera hem d'anar a l'Àsia Menor fa uns sis milions d'anys. Els egipcis, grecs, romans i israelians ja consumien oli d'oliva en les seves cultures. La seva arribada a la Península Ibèrica va ser gràcies als comerciants fenicis, els mateixos que van estendre-ho al Mediterrani Oriental. Tot i així no va ser fins als anys setanta on es van començar a apreciar les qualitats nutricionals d'aquest fruit, a més, hi va haver una autèntica difusió de l'oli quan els científics van mencionar les seves propietats saludables. Actualment segueix sent un component fonamental de l'alimentació en la cultura Mediterrània (1).

1.2. L'OLIVERA

Espècie arbòria, pertany a la família de les Oleàcies (*Oleaceae*) perfectament adaptada al clima mediterrani i sensible a les temperatures molt baixes i les gelades.

És un arbre que té un creixement lent i acostuma a tenir una vida molt llarga (entre 35 i 150 anys), fulles perennes i petites. Mida baixa i rodó segons la forma que se li dona quan es poda. Això fa que s'aprofiti més l'energia del sol que farà que creixin més les branques joves, donant més productivitat a l'arbre (2,3).

1.3. PROCÉS D'OBTENCIÓ DE L'OLI D'OLIVA

El procés d'obtenció de l'oli d'oliva s'inicia amb l'olivera i arriba fins a l'envasat. Tots els passos de la cadena de producció són importants per elaborar un producte de qualitat, començant per utilitzar una oliva en perfectes condicions provinent d'oliveres sanes. El primer pas és la recol·lecció, en la qual és molt important recollir les olives en el moment òptim de maduració i intentar minimitzar el dany al fruit per evitar la pèrdua dels compostos aromàtics i bioactius. Es poden utilitzar diferents mètodes: el tradicional o el mecanitzat.

El procés continua amb el transport, la neteja, la mòlta, el batut i la separació de l'oli de la resta de components de la pasta de la oliva (els líquids aquosos i els sòlids). Es poden utilitzar

dos sistemes: el mètode clàssic amb premses (que ja no s'utilitza) o el sistema continu per centrifugació (separació per densitat).

Generalment, l'oli es filtra per eliminar els restos d'humitat o impureses que puguin haver quedat i s'envasa en ampolles de plàstic, de vidres o llaunes.

Finalment l'oli s'emmagatzema i es conserva de la millor manera possible (evitant la incidència de la llum i les temperatures extremes) perquè arribi al consumidor amb les millors característiques de qualitat nutricional i sensorial possibles (1–3).

1.4. QUALITAT I TIPOS D'OLI

Els olis d'oliva es diferencien pel procés d'obtenció i pel grau de qualitat. Segons el **procés d'obtenció**, trobem diferents tipus d'oli d'oliva destinats al consum humà: els olis d'oliva verges (verge i verge extra) i l'oli d'oliva, mentre dels seus subproductes s'obté l'oli de sansa (o de pinyonada)(1).

Els olis d'oliva verges s'obtenen del fruit de l'olivera exclusivament mitjançant processos físics, evitant les alteracions tèrmiques, tals com: la neteja, la decantació, la centrifugació i el filtrat. No es pot utilitzar cap mena d'additius (4).

L'oli d'oliva és una barreja entre l'oli d'oliva verge i el refinat, que s'ha sotmès a diversos processos químics i físics per a reduir-ne l'acidesa, els compostos d'oxidació i els defectes organolèptics (5,6).

En el cas d'aquest treball ens centrarem només amb els olis d'oliva verges ja que, al no patir un procés de refinació, mantenen els principals components de l'oliva i contenen els nivells més alts de compostos bioactius, proporcionant majors efectes beneficiosos i sent més rellevants a nivell nutricional (7).

Els criteris que s'apliquen per a definir la **qualitat dels olis d'oliva verges** són: el grau de degradació hidrolítica, el grau d'oxidació i els caràcters sensorials (8). La classificació dels olis d'oliva verges ve determinat per una sèrie de paràmetres que avaluen aquests aspectes i que estan inclosos en el Reglament de la Comissió de la Comunitat Europea nº 2016/2095 (6). La degradació hidrolítica es mesura amb el grau d'acidesa, que determina la quantitat d'àcids grassos lliures que es troben presents a l'oli, expressats en àcid oleic (%). Per analitzar el grau d'oxidació, responsable de l'enranciment, s'utilitza l'índex de peròxids i el coeficient d'extinció a determinades longituds d'ona (K_{232} i K_{270}). Per últim, l'anàlisi sensorial avalua les característiques organolèptiques, que són el conjunt de sensacions percebudes per els sentits (olor, sabor i color), que permeten diferenciar els olis els uns dels altres.

D'acord amb aquests criteris, els olis verges comestibles es classifiquen en: oli d'oliva verge extra i oli d'oliva verge (Taula 1). Quan els anteriors paràmetres superen els límits legals previstos per la categoria "verge", els olis es defineixen com a "lampants" i es destinen a la refinació.

Taula 1. Límits legals dels paràmetres de qualitat de l'oli d'oliva verge extra i l'oli d'oliva verge (6)

Paràmetres	Oli d'oliva verge extra	Oli d'oliva verge
Acidesa (%)	≤ 0.8	≤ 2.0
Índex de peròxids (meq O ₂ /Kg)	≤ 20	≤ 20
K ₂₃₂	≤ 2.50	≤ 2.60
K ₂₇₀	≤ 0.22	≤ 0.25
Avaluació organolèptica: Mitjana del defecte	Md=0	Md ≤ 3.5
Avaluació organolèptica: Mitjana de l'atribut afruitat	Mf>0	Mf>0

L'oli d'oliva verge extra és la categoria de major qualitat. Com podem observar a la Taula 1 el límit màxim per K₂₃₂ és de 2.5 i per K₂₇₀ és de 0.2, amb una acidesa ≤ 0.8 (9), i no ha de presentar cap defecte organolèptic.

L'oli d'oliva verge és el segon de major qualitat. Pot arribar a tenir fins a un 2% d'acidesa. Es diferencia de l'altre categoria per haver patit alguna pèrdua organolèptica (5).

D'ara en endavant, amb la denominació oli d'oliva verge ens referirem a les dues categories: verge i verge extra.

1.5. EFECTE SALUDABLE: DIETA MEDITERRÀNIA I MALALTIES D'ALTA PREVALENCIA

La dieta Mediterrània és un patró alimentari reconegut per la UNESCO com a Patrimoni Cultural que representa un estil de vida rica, saludable i molt nutricional (10). A partir d'una varietat molt elevada d'aliments basats en productes frescos, locals i de temporada ha donat lloc a una combinació molt equilibrada.

Es caracteritza per una ingesta elevada d'oli d'oliva verge, fruita, vegetals, fruits secs, cereals, moderada ingesta de peix, baixa ingesta de carns vermelles i processades i lleu ingesta de vi. Els seus beneficis deriven principalment d'una aportació de macronutrients adequat, alt contingut d'àcids grassos monoinsaturats, fibra i compostos bioactius però també del baix

contingut d'àcids grassos saturats. L'oli d'oliva és un element imprescindible de la dieta Mediterrània (10).

Actualment existeix suficient evidència com per afirmar que una dieta Mediterrània ajuda en la prevenció de diverses malalties com l'obesitat, la diabetis mellitus, malalties cardiovasculars, síndrome metabòlic, problemes oculars i recentment s'ha vist una relació també amb l'envelliment i malalties cognitives com l'Alzheimer (11–13).

Segons l'estudi PREDIMED realitzat a Espanya, podem veure una associació entre la dieta Mediterrània i la malaltia cardiovascular (14). Aquest estudi va incloure persones amb risc però sense malaltia cardiovascular on se'ls va assignar una dieta Mediterrània suplementada amb oli d'oliva o fruits secs i una dieta baixa en greixos. Durant un període de 6 anys es va fer un seguiment d'aquestes persones on es va veure una menor associació de la malaltia cardiovascular a les persones que se'ls hi va assignar la dieta Mediterrània suplementada amb oli d'oliva verge extra o els fruits secs, que no les persones amb una dieta baixa en grassa (14).

La ingesta diària d'oli d'oliva verge recomanada per a obtenir els efectes beneficiosos esmentats dependrà de la quantitat de polifenols que contingui l'oli però en general es fixa entre 25-40ml al dia (15,16). Per a complir amb aquesta recomanació és aconsellable substituir part dels greixos de la dieta per oli d'oliva verge. Aquest producte es pot consumir en cru o bé com a ingredient de diferents preparacions, encara que els processos culinaris poden tenir un efecte sobre la composició de l'oli.

1.6. TÈCNIQUES CULINÀRIES-TRACTAMENTS TÈRMICS

L'oli d'oliva verge es pot consumir de forma crua addicionant-lo a molts aliments com per exemple a les amanides, a les torrades, per sobre molt aliments cuits per donar sabor, etc. En moltes altres ocasions s'utilitza en preparacions culinàries que precisen altes temperatures, com per exemple: fregir, bullir, rostir i al microones. Aquestes tècniques culinàries poden promoure el desenvolupament de reaccions químiques a l'oli com la hidròlisi, oxidació, polimerització, i com a conseqüència la modificació de les característiques organolèptiques i del valor nutritiu en alguns casos (17). Tot i així, cada tècnica es caracteritza per determinades temperatures i temps de cocció (8), que poden tenir certs efectes sobre els components de l'oli i influir de manera diferent sobre els seus compostos bioactius i el seu valor nutritiu.

A continuació es descriuen diferents tècniques culinàries en les quals la població general utilitza l'oli d'oliva amb major freqüència: fregir (“deep-frying” i “pan-frying”), bullir i cocció/escalfament al microones (8,18).

Fregir és una de les tècniques més utilitzades arreu del món, ja sigui per ús domèstic o de forma industrial. Aquesta tècnica confereix a l'aliment una textura i un gust característics. Aquest procés culinari aplica temperatures relativament altes i temps de cocció reduïts. La utilització de l'oli com a mitjà de transmissió del calor per a la cocció, pot millorar el valor nutritiu de l'aliment incorporant-hi els components de l'oli d'oliva (18). Tot i així s'ha de tenir en compte ja que d'aquesta manera s'incrementa el valor calòric de l'aliment.

Els mètodes més comuns de fregida són:

- **“Deep-frying”** consisteix en submergir l'aliment en oli calent, a unes temperatures majors de 180°C (8).
- Quan l'aliment es cou en una paella amb petites quantitats d'oli, parlarem de **“pan-frying”**. S'utilitza freqüentment per ús domèstic. En aquest cas l'aliment no es cobreix totalment d'oli, com a conseqüència hi ha una major exposició d'oxigen atmosfèric i menor control de la temperatura en el procés tèrmic (8).

El **bullit** és una tècnica de cocció que utilitza un medi aquós com a mitjà de transferència del calor, en la qual s'apliquen temperatures al voltant dels 100°C, incrementant-les quan es tracta d'una olla a pressió. Amb aquesta tècnica podríem tenir majoritàriament reaccions hidrolítiques per la presència de l'aigua i lixiviació de components hidrosolubles (8). En alguns països és habitual afegir una petita quantitat d'oli d'oliva que s'afegeix a l'aigua de cocció de vegetals, pasta o arròs, però l'interès principal des del punt de vista nutricional és la inclusió d'oli en la preparació de sopes i guisats.

Per últim parlarem de l'escalfament al **microones**. La utilització d'aquest és relativament recent. L'escalfament o la cocció es realitzen mitjançant radiacions electromagnètiques de baixa energia que s'apliquen sobre aliments que continguin aigua, provocant vibració de les molècules d'aigua i generant calor per la fricció d'aquestes (19). Apart de coure, el microones es pot utilitzar per descongelar, deshidratar, escalfar plats precuinats. No és necessari afegir oli a aquest tipus de cocció (19), encara que l'oli d'oliva pot ser un ingredient dels aliments sotmesos a escalfament.

2. OBJECTIU

Com a nutricionista vull saber si els processos culinaris de cocció poden influenciar el contingut de compostos bioactius de l'oli d'oliva verge i valorar com el tractament afectarà a la seva qualitat nutricional.

Amb aquest objectiu, en el present treball es realitza una recerca bibliogràfica amb el propòsit de:

- Conèixer els compostos bioactius i els àcids grassos monoinsaturats (AGMI) que conté l'oli d'oliva verge i estudiar-ne la biodisponibilitat i el contingut en cru;
- Valorar com els compostos bioactius minoritaris i els AGMI es veuen afectats pels processos culinaris que inclouen el tractament tèrmic.

3. MATERIAL I MÈTODES

S'ha realitzat una revisió sistemàtica d'articles científics dedicats a l'oli d'oliva, als compostos bioactius i als diferents tractaments tèrmics.

En primer lloc es va realitzar una cerca al PubMed d'articles sobre la definició de compostos bioactius, la seva biodisponibilitat i sobre l'oli d'oliva per informar-me més a fons sobre el tema. També es va consultar alguns llibres i pàgines web sobre l'oli en general.

En segon lloc es va aprofundir la cerca buscant a PubMed i a SCOPUS articles sobre els compostos bioactius de l'oli d'oliva. Les paraules clau utilitzades van ser: "olive oil", "extra virgin olive oil", "bioactive compounds", "fatty acids", "antioxidants", "vitamin E", "polyphenols", "squalene", "phytosterols", "triterpens", "carotenoids", vaig anar afegint els termes dels processos culinaris ("cooking", "frying", "deep-frying", "pan-frying", "boiling" "microwave" i "heating"). A partir d'aquí es va fer una cerca de cada un dels compostos bioactius triats amb algun dels termes anteriors dels processos culinaris.

Finalment es van analitzar les diferents fonts bibliogràfiques dels articles seleccionats amb el fi d'obtenir altres estudis potencialment importants i induïbles per a la revisió.

La cerca es va realitzar en anglès i per la selecció dels articles es van establir uns criteris d'inclusió i d'exclusió. Com a criteri d'inclusió es van incloure tot tipus d'articles científics (revisions sistemàtiques, assajos clínics...etc.). Es van excloure articles anteriors a l'any 2000 i aquells que parlessin sobre unes altres tècniques culinàries que no fossin: [deep-frying], [pan-frying], [heating], [boiling] i [microwave].

4. DESCRIPCIÓ DETALLADA DE L'ESTAT ACTUAL DEL CONEIXEMENT

4.1. COMPOSTOS BIOACTIUS

4.1.1. INFORMACIÓ GENERAL

Els compostos bioactius són substàncies no nutritives que es troben en petites quantitats en plantes i certs aliments. Són originats principalment pel metabolisme secundari de les plantes en situacions adverses i per a protegir-se en condicions d'estrès. Es troben majoritàriament a les fruites, vegetals i grans sencers. Aquests compostos tenen unes funcions beneficioses i ajuden a millorar la salut de les persones (20).

El mecanisme d'acció d'algunes substàncies encara és desconegut però estudis recents demostren que la presència de compostos bioactius pot explicar l'evidència dels beneficis per a la salut associats amb un augment del consum de fruites i verdures (21). Recentment s'han descrit aquests compostos també en carns i làctics (22).

La bioaccessibilitat i la biodisponibilitat de cada compost bioactiu és molt diferent. No necessàriament els bioactius més abundants tindran unes concentracions més altes de metabòlit actiu en el teixit diana un cop ingerit l'aliment. La biodisponibilitat dels compostos bioactius no és sempre coneguda. De fet, es pot veure modificada degut a algunes interaccions amb altres macronutrients com la fibra, begudes, o proteïnes i polisacàrids d'aliments processats (23).

4.1.2. COMPOSTOS BIOACTIUS DE L'OLI D'OLIVA

L'oli d'oliva és un aliment funcional ja que té un efecte biològic important sobre l'organisme gràcies a molts dels seus components. Primer de tot conté un alt nivell d'AGMI, a més d'una sèrie de compostos minoritaris amb propietats biològiques.

El contingut d'aquests compostos minoritaris varia en funció del clima, del cultiu, la maduresa de les olives a la collita, i el sistema de processat utilitzat. Per això l'oli d'oliva verge extra és el que conté més quantitat de compostos bioactius comparat amb altres tipus d'olis (24,25).

Els compostos de l'oli es troben classificats en dues fraccions: no saponificables i saponificables (26).

- **Fracció saponificable:** inclou els triacilglicerols (TAG), diacilglicerols (DAG) i èsters d'àcids grassos. Representen el 98% de la composició química de l'oli.
- **Fracció no saponificable:** la fracció no saponificable és rica en compostos minoritaris. Forma el 2% restant de l'oli d'oliva. S'hi troben: hidrocarburs (esqualè), tocoferols (vitamina E), carotenoides, àcids triterpènics, fitosterols (principalment β -sitosterol), pigments (clorofil·les, feofitines), compostos volàtils i polifenols.

Entre tots els components que conté l'oli d'oliva verge, s'han seleccionat els que mostren el major interès nutricional i els que poden ser susceptibles als tractaments tèrmics. Per començar es tractaran els AGMI i alguns compostos bioactius per explicar més en detall: com s'originen, la quantitat que hi ha a l'oli d'oliva verge en cru, d'on provenen i quines són les seves funcions bàsiques i beneficioses per a l'ésser viu. Posteriorment, s'avaluarà el seu comportament enfront dels principals processos culinaris de cocció.

4.1.2.1. Àcids grassos monoinsaturats

Els àcids grassos monoinsaturats són àcids grassos de cadena carbonada amb una insaturació en la seva estructura (Figura 1). El component majoritari de l'oli d'oliva és l'àcid oleic.

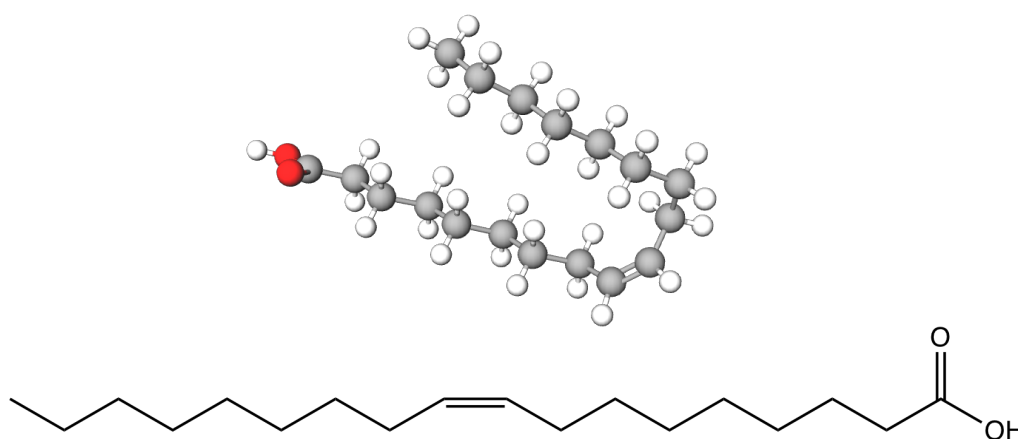


Figura 1. Estructura química de l'àcid oleic

L'àcid oleic és un àcid gras insaturat de la sèrie omega 9 ($C_{18}H_{34}O_2$). El seu doble enllaç es troba a la posició 9 comptant des del grup funcional ($COOH$). A diferència dels àcids grassos poliinsaturats (AGPI) ω -3 i ω -6 no és un àcid gras essencial, ja que el nostre organisme és capaç de sintetitzar-lo (27).

Aquest àcid és molt més estable a l'oxidació que els àcids grassos poliinsaturats (ω -3 i ω -6) (27).

El reglament Europeu nº 432/2012, estableix una declaració de propietats saludables per l'àcid oleic, basada en el fet que la substitució de grasses insaturades en la dieta contribueixen a mantenir els nivells normals de colesterol en sang (28).

Els beneficis d'aquest àcid gras es basen principalment en la protecció del sistema cardiovascular (29). La majoria d'estudis conclouen que promou una disminució dels triglicèrids en sang, disminució de la pressió arterial i un increment del colesterol HDL (30), encara que altres estudis no demostren una relació entre AGMI i malaltia cardiovascular (31). En definitiva, no hi ha un consens establert sobre el consum d'àcids grassos monoinsaturats, encara que es recomana que la ingesta sigui entre un 20 i 25% sobre l'energia total, consumits preferentment a partir d'oli d'oliva verge (32).

4.1.2.2. Esqualè

Es forma al citosol mitjançant l'enzim esqualè sintasa. És un triterpè (30 C) (Figura 2) precursor de la biosíntesi de colesterol i totes les hormones esteroidees (Figura 3). És abundant en aliments d'origen vegetal com l'oli d'oliva, el blat, l'arròs, el coriandre, etc. (25).

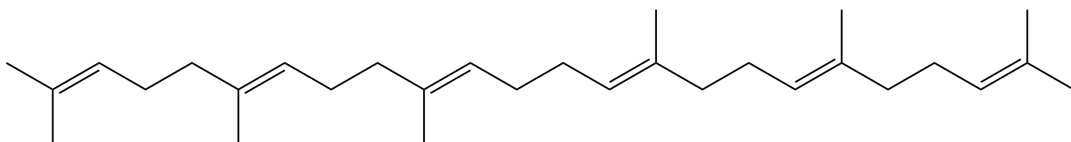


Figura 2. Estructura química de l'esqualè

La quantitat d'esqualè en l'oli d'oliva verge extra oscil·la entre els 1000-8000 mg/Kg (17). Té una sèrie de propietats beneficioses per a la salut: actua com a antioxidant i pot ajudar a prevenir la malaltia cardiovascular ja que s'ha vist que manté els nivells de colesterol i triglicèrids en sang (33). La disminució/manteniment dels nivells de colesterol pot ser degut a l'eliminació fecal del colesterol com a àcids biliars i la inhibició del HMG CoA reductasa (33,34). També trobem diversos assajos amb animals, on s'ha vist que té una possible acció en la disminució de la carcinogènesi (33,34) tot i així es necessiten més estudis per demostrar els seus efectes protectors en humans i a llarg termini.

4.1.2.3. Fitosterols

Compostos bioactius que es formen a partir de l'esqualè. Aquest s'oxida i es forma òxid d'esqualè, que gràcies a una sèrie de reaccions es transformen en esterols (Figura 3). Els esterols vegetals s'anomenen fitosterols i són els homòlegs en plantes del colesterol en animals.

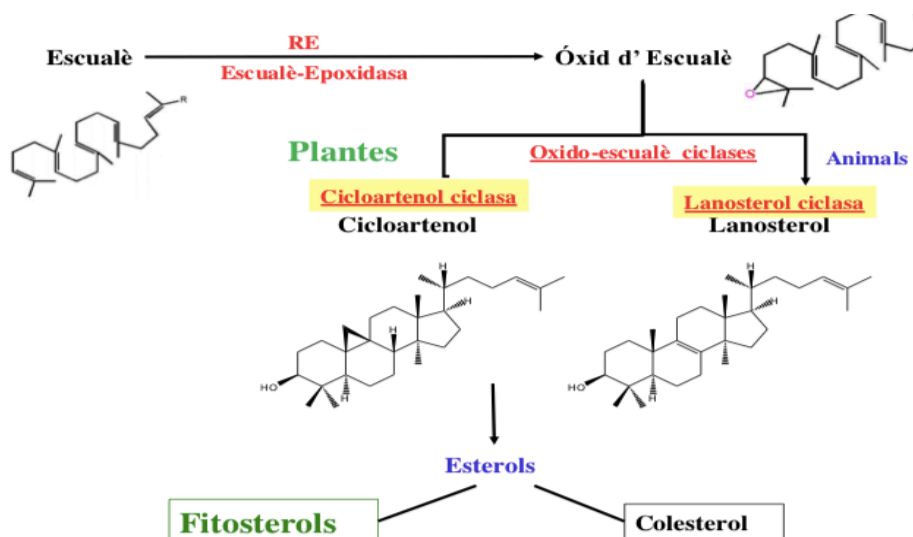


Figura 3. Cicle de formació dels fitosterols. Adaptada a partir de (35)

Els fitosterols són triterpens insaturats amb un o dos dobles enllaços. El fitosterol majoritari de l'oli d'oliva verge extra és el β -sitosterol. Es troba a unes concentracions de 1300-1400 mg/kg a l'oli d'oliva verge (36). També trobem altres fitosterols com l'estigmasterol i el campesterol amb unes concentracions de 6-12mg/kg i 30-60mg/kg, respectivament (17).

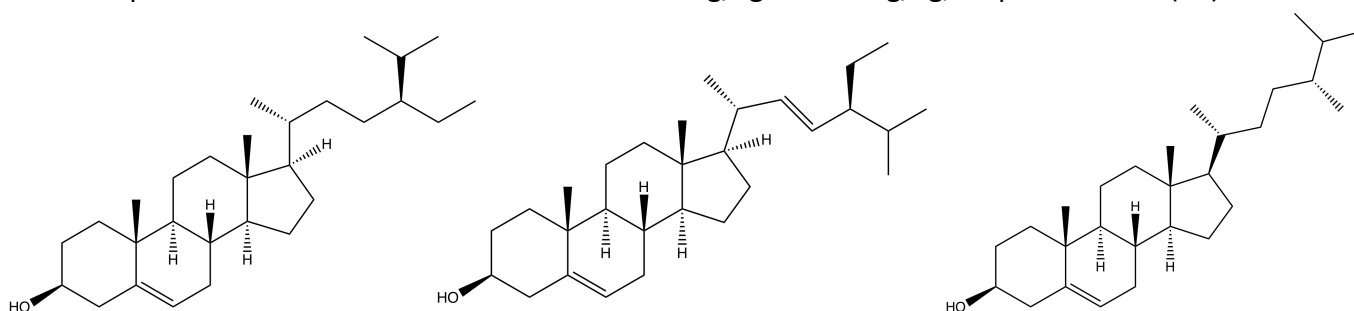


Figura 4. Estructura química del β -sitosterol, estigmasterol i campesterol (d'esquerra a dreta respectivament)

Els animals no poden sintetitzar els fitosterols, és a dir, que deriven exclusivament de productes vegetals, i els han de consumir amb la dieta. Són metabòlits secundaris que es troben principalment en el germen de blat, cereals, nous, olis, fruites i hortalisses...etc.

També es poden addicionar a productes com margarina i begudes vegetals. Aquests productes s'anomenen aliments funcionals (aliments als quals s'ha addicionat alguna substància/nutrient amb efecte beneficiós per la salut)(37).

L'efecte beneficiós dels fitosterols es basa en mantenir/reduir el colesterol en sang. Els fitosterols es poden combinar amb els fàrmacs que disminueixen el colesterol (per exemple; les *estatinas*) per augmentar-ne l'eficàcia (38).

Actuen a tres nivells (39,40):

- Inhibeixen l'absorció intestinal per competició de les micel·les mixtes. Si les micel·les transporten més fitosterols significarà que tindran menys capacitat per el colesterol.
- Disminueixen l'esterificació del colesterol per inhibició de l'ACAT. Aquest enzim és el que passa de colesterol lliure a colesterol esterificat, és a dir, que si inhibim aquest enzim disminuïrem l'esterificació de colesterol.
- Excreció de colesterol gràcies a l'estimulació de les proteïnes ABC que excreten el colesterol lliure.

Com a conclusió, els fitosterols poden ajudar a reduir l'absorció intestinal de colesterol, és a dir disminuir el risc de malaltia cardiovascular (39).

4.1.2.4. Carotenoides

Components essencials terpènics formats per vuit unitats d'isoprè (C₄₀). Els carotenoides són pigments liposolubles d'origen vegetal, s'incorporen a l'organisme humà a través de la dieta (majoritàriament amb fruites i verdures). Hi ha dos tipus de carotenoides: els carotens i les xantofil·les. Els carotens no són oxigenats, són de color ataronjat i depenent del tipus de ciclació que tinguin tindran funció com a pro-vitamina A (α -carotè i β -carotè). Les xantofil·les (luteïna, zeaxantina) contenen oxigen i una coloració groga (41).

La luteïna és el component majoritari de l'oli d'oliva verge extra amb una concentració de 9-12mg/kg. Juntament amb β -carotè, violaxantina i neoxantina constitueixen més del 95% dels carotenoides presents a l'oliva (42). El β -carotè es troba amb una concentració de 3-5mg/kg (7,42).

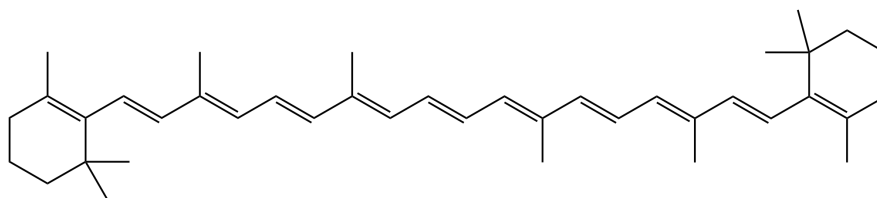


Figura 5. Estructura química del β -carotè

Les activitats biològiques principals dels carotenoides són: antioxidant, immunopotenciadora, inhibidora de les lesions pre-malignes i protectora davant les radiacions UV.

S'ha demostrat que un major consum de carotenoides està associat amb una menor incidència de cataractes, degeneració macular, càncer, malalties cardiovasculars i síndrome metabòlic (43,44).

4.1.2.5. Vitamina E

La vitamina E és una vitamina liposoluble que actua com a potent antioxidant. Es troba en quantitats importants a l'oli d'oliva verge extra, principalment en forma d' α -tocoferol, que conforma el 90% dels tocoferols de l'oli, amb una concentració de 100-300 mg/kg (5). Tot i així, el nivell depèn molt de la varietat de la oliva (17,45). També s'hi troben, en menors quantitats, el β -tocoferol i el γ -tocoferol.

L' α -tocoferol és la forma més biodisponible i activa de la vitamina E. Té funcions antioxidants i citoprotectors. Neutralitza els radicals lliures i evita el dany oxidatiu. Actua unint-se a les membranes biològiques, allà pot evitar l'oxidació de proteïnes i inhibir la peroxidació de lípids mantenint la integritat de la membrana i protegint la cèl·lula del dany oxidatiu (46).

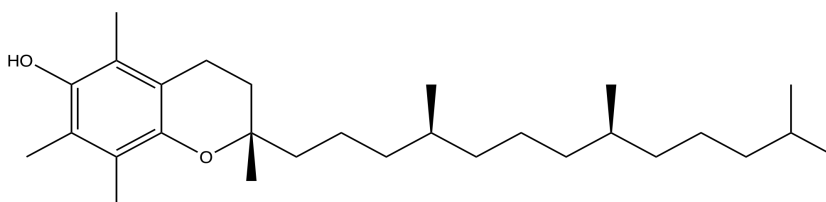


Figura 6. Estructura química de l' α -tocoferol, vitamina E

4.1.2.6. Àcids triterpènics

Compostos que es troben a moltes plantes en forma d'àcids lliures o aglicones, sobretot a les fulles i pell de les olives i a l'oli d'oliva (47).

Hi ha molt poca informació sobre l'activitat dels àcids triterpènics. Són uns antioxidants naturals que contribueixen a la prevenció de diverses malalties relacionades amb el dany cel·lular oxidatiu (48). S'han descrit el seu efecte antiinflamatori, i les activitats anticancerígena, cardioprotectora i antioxidant (49).

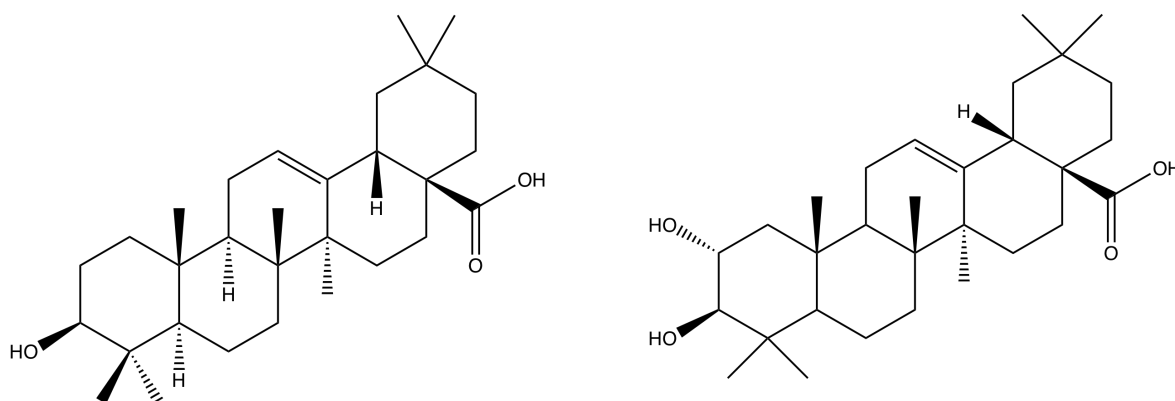


Figura 7. Estructura química: àcid oleanòlic i maslínic

Dintre els àcids triterpènics els més abundants a l'oli d'oliva verge són l'àcid oleanòlic (300-400mg/kg) i el maslínic (20-50mg/kg)(17).

No obstant, la concentració d'aquests àcids varia en funció del tipus de cultiu i el processat de l'oli. Falten més estudis en humans per a concloure la biodisponibilitat d'aquests àcids procedents de l'oli d'oliva. Les concentracions plasmàtiques determinades en voluntaris homes sans després d'una única administració oral de 40mg d'àcid oleanòlic van ser de $26,5 \pm 15$ nM a $5,2 \pm 2,9$ h (48). D'altra banda trobem alguns estudis que avaluen la biodisponibilitat d'aquests components en rates, on es va observar que els àcids es van absorbir, sent detectats a plasma una hora més tard (48).

4.1.2.7. Compostos fenòlics

Existeixen més de 8000 compostos fenòlics amb diferents estructures, formades a partir del metabolisme dels carbohidrats, del metabolisme lipídic o ambdós. Es troben a gairebé totes les plantes en forma de metabòlits secundaris. Més de 30 compostos fenòlics s'han identificat en l'oli d'oliva verge, però no tots estan presents en tots els olis. La concentració pot variar entre 0,02 a 600 mg/kg depenent de la varietat, la regió de cultiu, les tècniques agronòmiques, la maduresa de l'oliva, la collita i el processament (26,50).

Segons la EFSA (Agència Europea de Seguretat Alimentària) els polifenols de l'oli d'oliva ofereixen protecció davant del dany oxidatiu i el colesterol LDL, amb un consum mínim de 5mg/dia (51). Per aquest motiu, el reglament Europeu nº 432/2012, estableix una declaració

de propietats saludables aplicable als olis d'oliva verges amb un contingut mínim d'hidroxitirosol i els seus derivats de 5mg/20 g. (28).

La polpa de les olives conté els següents compostos hidròfils: àcids fenòlics, tirosol, hidroxitirosol i derivats com els secoiridoids (oleuropeïna i ligstroside) i els lignans (50). L'hidroxitirosol, el tirosol i els derivats d'aquests són els majoritaris. Són importants a nivell biològic per la seva activitat antioxidant, la capacitat de modulació de moltes vies intracel·lulars, la regulació de mecanismes transcripcionals o post-transcripcionals i la modulació de l'activació de quinases implicades en el procés inflamatori (52). Els seus efectes principals per a la salut deriven de la seva activitat antiinflamatòria, antimicrobiana, antioxidant i anti-cancerígena (26,50).

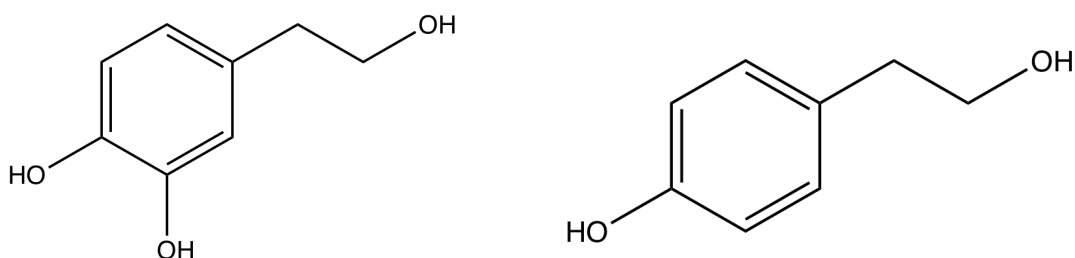


Figura 8. Estructura química de l'hidroxitirosol i tirosol

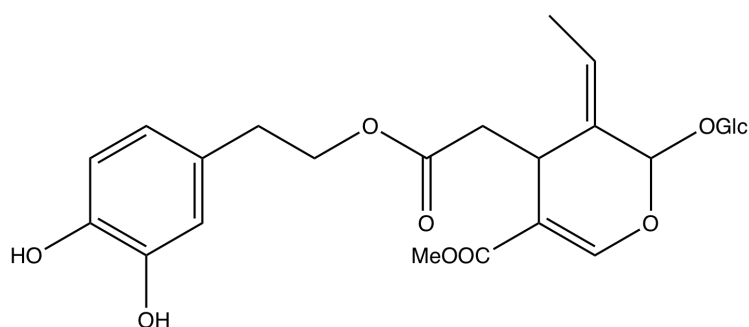


Figura 9. Estructura química de l'oleuropeïna (secoiridoid)

L'hidroxitirosol és un compost fenòlic present de forma lliure o esterificada, presenta diverses formes glicosídiques depenent del grup hidroxil al qual es troba unit el glucòsid. És el fenol que té una activitat biològica més important i es troba majoritàriament en forma esterificada en l'oli d'oliva verge (50). Actua com antimicrobià i inductor de l'apoptosis (53). L'activitat antioxidant d'aquest compost és una de les més elevades entre els polifenols, fins hi tot superior a la vitamina E (26,54).

El tirosol és un precursor de la formació d'hidroxitirosol (52). Destaca per la seva activitat d'inhibir l'oxidació del colesterol, protegir les cèl·lules de la mucosa intestinal i anar en contra els efectes citostàtics i citotòxics (55,56).

Actualment reben molta atenció els aldehyds secoiridoids (el més important l'oleuropeïna), derivats d'hidroxitirosol i tirosol. La oleuropeïna és un èster d'hidroxitirosol que disminueix a mesura que l'oliva madura (50). Una estructura important que deriva d'aquesta és l'oleocanthal, que actua com agent antiinflamatori natural inhibint les ciclooxygenases COX1 i COX2. S'ha descrit per a aquest compost una activitat semblant a la de l'ibuprofè (57). Aquests compostos s'absorbeixen a partir d'una dosi moderada i sostinguda d'oli d'oliva en la seva forma natural, dosi que representa la ingesta diària en una dieta Mediterrània (55).

4.2. EFECTE DEL TRACTAMENT TÈRMIC

4.2.1. FREGIT

4.2.1.1. Fregit i àcids grassos monoinsaturats

Es va observar un increment de la proporció de l'àcid oleic (C18:1) quan l'oli es va sotmetre a una temperatura de fregit a 170-180°C en una fregidora entre 6-36 hores, sense cap mena d'aliment que pogués interferir en els resultats. Aquest augment es va produir per la disminució de la resta d'àcids grassos poliinsaturats de l'oli, especialment l'àcid linoleic (C18:2), que són més susceptibles a l'oxidació (7,17,24) (Taula 2).

Taula 2. Canvis en la composició d'àcids grassos (%) durant la fregida a 180 °C adaptada a partir de (17)

Temps (h)	C18:1 àcid oleic		C18:2 àcid linoleic	
	<u>Arbequina</u>	<u>Picual</u>	<u>Arbequina</u>	<u>Picual</u>
2	66.52±0.39	76.10±0.30	12.76±0.04	4.91±0.16
4	65.55±0.20	76.62±0.21	12.58±0.10	4.94±0.10
6	67.02±0.35	78.48±0.07	10.29±0.18	2.80±0.04
8	67.3±0.53	77.56±1.01	10.25±0.28	2.64±0.07
12	67.66±0.07	78.49±0.18	10.23±0.10	2.70±0.06
14	67.66±0.22	77.59±0.11	10.38±0.05	2.72±0.11
16	66.83±0.08	77.85±0.35	10.03±0.03	2.74±0.07
18	67.57±0.69	78.28±0.23	9.80±0.30	2.74±0.03
20	67.31±0.06	78.25±0.05	10.17±0.04	2.72±0.08
36	67.72±0.17	78.06±0.19	9.44±0.08	2.64±0.11

En canvi, altres autors refereixen una disminució de la concentració d'àcid oleic quan es realitzen estudis en condicions de fregit similars (58,59).

4.2.1.2. Fregit i esqualè

No hi ha molta informació sobre el comportament de l'esqualè durant la fregida, però els estudis disponibles permeten avaluar la seva estabilitat. Segons Bremer GC et al. (58), l'esqualè és estable a temperatures aplicades entre 121°C i 220°C, encara que presenti petites pèrdues a major temperatura. Segons explica, aquesta resistència podria ser deguda a l'acció protectora de l' α -tocoferol i els polifenols de l'oli.

D'altra banda, Allouche et al. (17) reporten que la fregida a 180°C durant 36 hores afecta l'oli de forma diferent segons la varietat d'oliva. En aquest cas es va observar una disminució d'un 25% d'esqualè en l'oli de la varietat Picual, mentre es va mantenir estable en l'oli de la varietat Arbequina.

4.2.1.3. Fregit i fitosterols

Fregint oli d'oliva verge extra a 180°C durant 36 hores, els esterols van mostrar una gran estabilitat i no va haver-hi una degradació de cap dels components majoritaris en l'oli (β -sitoesterol, campesterol i estigmasterol) (17), com es pot observar a la Taula 3.

Taula 3. Canvis en la composició de fitosterols (mg/kg) en l'oli d'oliva verge extra varietat Arbequina i Picual durant l'escalfament a 180 °C, segons (17)

Temps d'escalfor (h)	Campesterol		Estigmasterol		β -sitoesterol	
	Arbequina	Picual	Arbequina	Picual	Arbequina	Picual
2	59.90 \pm 3.44	36.35 \pm 1.67	12.41 \pm 1.34	6.48 \pm 0.47	1360.70 \pm 25.40	1037.80 \pm 20.12
4	63.3 \pm 5.60	36.81 \pm 1.71	13.46 \pm 2.20	6.88 \pm 0.64	1391.80 \pm 7.70	994.55 \pm 14.67
6	57.46 \pm 4.38	36.04 \pm 1.71	11.45 \pm 0.93	6.79 \pm 0.28	1343.30 \pm 106.46	972.92 \pm 11.35
8	60.04 \pm 4.13	36.13 \pm 0.31	12.66 \pm 0.09	7.44 \pm 0.06	1399.30 \pm 109.12	996.07 \pm 3.36
12	55.21 \pm 0.02	38.47 \pm 1.41	11.21 \pm 0.16	7.45 \pm 0.38	1314.90 \pm 16.17	959.45 \pm 101.85
14	55.68 \pm 0.51	33.38 \pm 3.27	11.14 \pm 0.10	7.33 \pm 0.34	1305.70 \pm 13.91	962.83 \pm 64.52
16	56.32 \pm 1.41	38.71 \pm 2.43	12.24 \pm 0.49	7.65 \pm 1.31	1301.50 \pm 5.99	1104.40 \pm 68.41
18	53.74 \pm 0.08	39.80 \pm 11.14	11.42 \pm 0.97	4.49 \pm 0.55	1259.50 \pm 2.94	1011.10 \pm 133.23
20	55.83 \pm 0.07	37.33 \pm 2.38	11.12 \pm 0.21	7.75 \pm 0.01	1356.50 \pm 1.28	1070.50 \pm 57.21
36	58.16 \pm 0.82	38.58 \pm 0.07	12.84 \pm 0.49	9.04 \pm 0.87	1379.60 \pm 15.58	1116.30 \pm 7.08

4.2.1.4. Fregit i carotenoides

Fregint oli d'oliva verge extra a temperatures entre 170-175°C durant unes 27-28 hores amb presència de patates, els resultats van ser una disminució del β -carotè durant les primeres hores i un lleuger increment a partir de les 8-12 hores (Taula 4). Aquest increment podria ser probablement a causa del contingut de β -carotè que contenen les patates (7,59).

Taula 4. Contingut de β -carotè durant el fregit (mg/Kg) adaptada a partir de (7)

Temps (h)	β -carotè (mg/kg)
0	5.2±0.1
3	3.7±0.1
6	3.0±0.01
9	2.0±0.0
12	1.4±0.0
15	↑ 1.7±0.1
18	↑ 2.5±0.2
21	1.7±0.1
24	2.2±0.2
27	3.0±0.1

4.2.1.5. Fregit i vitamina E

En condicions de fregit (entre 170-220°C durant 27-36 hores) en presència o no d'aliments a l'interior de la fregidora, l' α -tocoferol present a l'oli d'oliva pateix una disminució rellevant (7,17,58–60). Aquest compost es degrada a mesura que incrementa la temperatura (58) i les hores de fregit, sent pràcticament inexistent a les 3-6 hores, segons alguns estudis (7).

La degradació d'aquest compost pot variar en funció de la concentració de polifenols que contingui l'oli, ja que els polifenols actuen com estabilitzadors de la vitamina E durant el procés tèrmic, creant un equilibri de protecció oxidativa entre aquestes dues famílies de compostos (8,17,58,61). Això s'ha demostrat amb diversos estudis (17,60) realitzats amb dues varietats d'oliva: l'Arbequina i la Picual, en els quals s'observa una pèrdua més notable d' α -tocoferol en la varietat d'oli d'oliva Arbequina (Figura 10). L'Arbequina té un contingut de polifenols més baix, que fa que l' α -tocoferol es degradi més ràpidament.

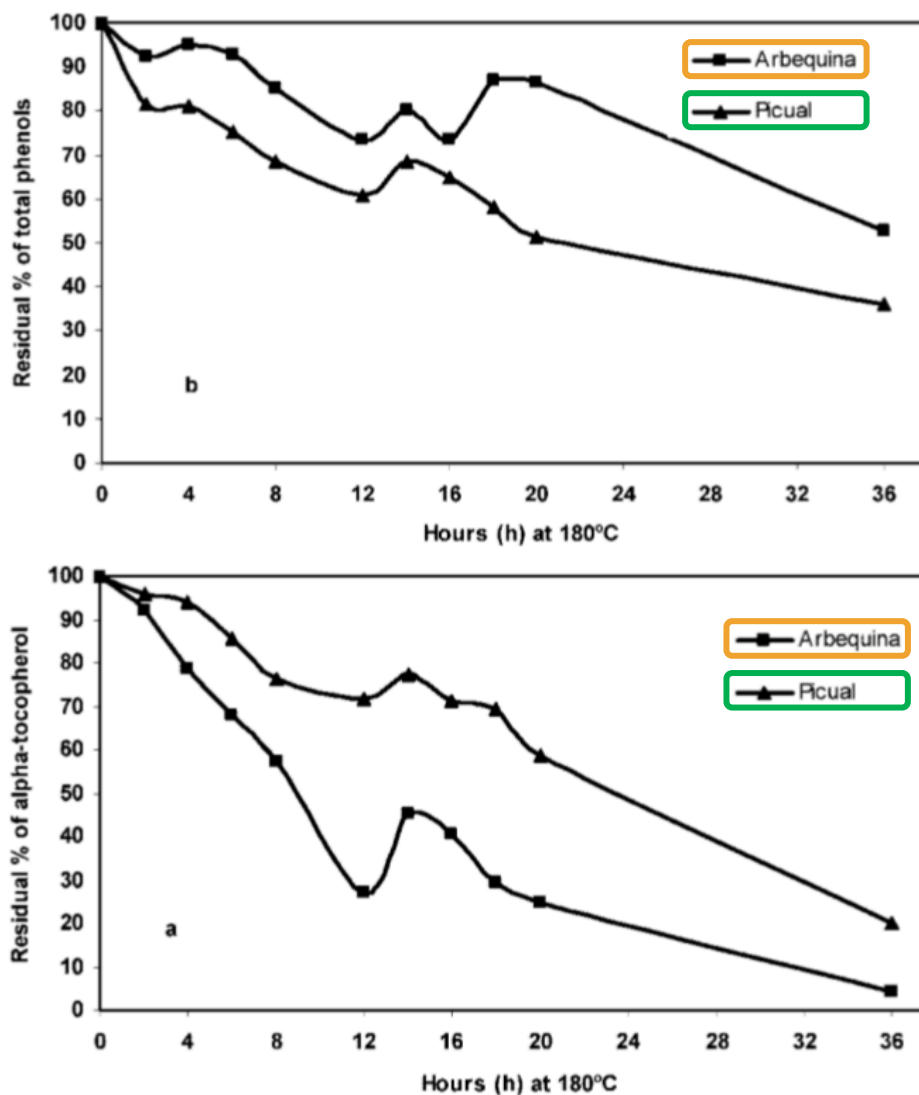


Figura 10. Contingut d' α -tocoferol i polifenols (%) en l'oli d'oliva verge extra de la varietat Arbequina i Picual sotmesos a tractament tèrmic a 180 °C (17)

4.2.1.6. Fregit i àcids triterpènics

Els àcids triterpènics (l'àcid oleanòlic i el maslínic) de l'oli d'oliva verge es mantenen estables en condicions de fregida a 180°C durant 36 hores. L'àcid ursòlic (component minoritari en l'oli d'oliva verge extra), va mostrar una tendència a augmentar durant les altes temperatures (17).

Taula 5. Canvis en els àcids triterpènics (mg/kg) en l'oli d'oliva verge extra d'Arbequina i Picual durant l'escalfament a 180 °C, segons (17)

Temps d'escalfor (h)	Àcid oleanòlic		Àcid maslínic		Àcid ursòlic	
	Arbequina	Picual	Arbequina	Picual	Arbequina	Picual
2	348.38 ± 25.87	365.89 ± 29.68	46.74 ± 0.54	22.96 ± 0.11	3.28 ± 0.78	6.57 ± 0.11
4	401.37 ± 15.22	353.93 ± 1.68	43.69 ± 0.49	17.28 ± 2.70	5.79 ± 0.64	7.72 ± 2.70
6	365.74 ± 127.28	383.87 ± 56.71	43.80 ± 0.47	22.65 ± 0.26	4.42 ± 3.85	7.44 ± 4.07
8	421.13 ± 30.28	323.36 ± 40.38	51.66 ± 3.28	18.42 ± 0.99	2.06 ± 0.08	4.20 ± 2.55
12	426.13 ± 42.74	345.40 ± 11.04	35.54 ± 0.28	21.10 ± 1.99	6.63 ± 0.93	7.71 ± 3.62
14	433.50 ± 54.53	507.81 ± 90.60	54.21 ± 2.60	23.79 ± 10.01	18.13 ± 17.47	8.41 ± 2.11
16	229.32 ± 286.88	477.00 ± 29.97	46.37 ± 0.26	23.87 ± 0.06	5.65 ± 2.33	4.78 ± 1.19
18	422.01 ± 13.70	515.17 ± 12.08	44.35 ± 5.70	25.56 ± 3.26	4.15 ± 0.81	3.87 ± 0.63
20	475.61 ± 26.91	388.09 ± 39.88	48.99 ± 1.78	18.91 ± 3.81	8.61 ± 5.18	7.81 ± 1.79
36	408.58 ± 17.86	417.00 ± 92.91	33.93 ± 4.90	16.50 ± 3.68	16.55 ± 2.36	15.91 ± 12.13

4.2.1.7. Fregit i compostos fenòlics

S'ha observat una reducció del contingut total de polifenols quan es van realitzar experiments en condicions de fregida a 170-175°C durant 27-28 hores (7,59).

Considerant en detall cada un dels principals compostos fenòlics de l'oli d'oliva verge, explicats anteriorment, podem veure que: l'hidroxitirosol disminueix al llarg de la fregida a 180°C, fins a ser pràcticament impossible detectar-lo a l'oli. El tirosol en canvi mostra un comportament totalment diferent. La reducció d'aquest component és menor que la de l'hidroxitirosol. Aquesta pèrdua major de l'hidroxitirosol és deguda al seu major poder antioxidant, fet pel qual es consumeix durant la fregida protegint els lípids de l'oxidació. Els antioxidants actuen reaccionant ràpidament amb els radicals lipídics, per tant es consumeixen. El tirosol, que presenta una menor eficiència antioxidant (58,60,62–64) es manté molt més estable.

Allouche et al. (17) i Brenes et al. (60) a diferència dels estudis anteriors, van detectar un increment de l'hidroxitirosol durant les primeres hores de fregit però posteriorment una tendència a baixar fins al final de l'experiment (entre 25-36 hores). Segons aquests autors això és causat per un ascens en les activitats hidrolítiques dels fenols complexos, justificat per les altes temperatures. El tirosol va seguir el mateix comportament que en la resta d'estudis.

L'oleocanthal té la major tolerància a les altes temperatures d'entre tots els compostos fenòlics (58), mentre es van observar unes pèrdues importants de l'aglicona oleuropeïna ja després de 2 hores de tractament tèrmic (17,60).

Trobem estudis que comparen diferents varietats d'oli d'oliva, i reporten que els olis que eren rics en àcid linoleic van patir unes pèrdues majors de compostos fenòlics (60,63).

4.2.2. "PAN-FRYING" VS "DEEP-FRYING"

Andrikopoulos et al. (65) van realitzar un estudi comparant els dos mètodes de fregir: "deep-frying" i "pan-frying". Es van comparar processos en els quals es fregien patates a 170°C en 2 L d'oli i a 180°C en 0,3 L d'oli respectivament, realitzant aquest procés durant 10 sessions. Els resultats van ser: una pèrdua major dels compostos antioxidants en condicions de "pan-frying" comparat amb les de "deep-frying", sobretot en el cas dels compostos fenòlics i l' α -tocoferol. Aquestes pèrdues podrien ser degudes al fet que l'aliment, al situar-se a la superfície de l'oli, es troba més en contacte amb l'oxigen atmosfèric.

Alguns estudis demostren que els aliments fregits s'enriqueixen amb els antioxidants que els aporta l'oli d'oliva verge, sempre que l'oli no es sotmeti a temperatures molt altes (18,49,66). Per exemple, segons Kalogeropoulos et al. (49), que van realitzar un estudi en condicions de "pan-frying" amb oli d'oliva verge extra a 170°C en presència de peix, va observar que els compostos més hidròfils, com els polifenols, passaven als teixits aquosos del peix, enriquint-los. Es va evidenciar ja que el peix cru, que no contenia polifenols, s'enriquia amb aquests compostos al fregir-lo amb oli d'oliva. En canvi, els àcids triterpènics no tenien tanta tendència a dipositar-se als teixits aquosos, ja que són més lipòfils, i tenien tendència a quedar-se a la fase greixosa.

4.2.3. BULLIT

Els estudis que tracten sobre el comportament de l'oli d'oliva sota condicions d'ebullició són escassos. A més, molts d'aquests mostren l'ebullició de vegetals en aigua amb presència de petites quantitats d'oli, on no podem trobar cap efecte/benefici nutricional, ja que l'aigua amb l'oli no es consumirà, i seran pocs els components de l'oli que passin a l'aliment. Tot i així farem referència a algun estudi, amb unes temperatures al voltant dels 100°C o una mica més elevades utilitzant olles a pressió, i presència d'aigua.

4.2.3.1. Bullit i compostos fenòlics

Els compostos fenòlics es mantenen estables si s'escalfa oli d'oliva a 100°C sense presència d'aigua ni aliments, durant 24-72 hores. L'únic que disminueix mínimament la seva concentració és l'hidroxitirosol (64,67). Quan es bull aigua amb oli d'oliva sense cap aliment a una temperatura de 110°C a una olla a pressió (30 minuts), les formes lliures d'hidroxitirosol i tirosol es difonen de l'oli a la fase aquosa (lixiviació) (60). Fins i tot en presència d'aliments els resultats són similars (68). Aquesta pèrdua dels polifenols de l'oli és major en condicions de pH menors (60). De fet, quan es van incorporar vegetals a aquesta mateixa temperatura (els aliments acostumen a tenir un pH entre 4 i 6) observem major pèrdua de fenols (68). Degut al seu poder pro-oxidant, els metalls (ferro i coure) presents en alguns vegetals com per exemple la ceba, pastanaga i patata poden tenir un cert efecte en la reducció del contingut fenòlic de l'oli, sent l'hidroxitirosol el més sensible (68).

4.2.3.2. Bullit i vitamina E

Quan bullim una barreja d'aigua-oli a 110°C en una olla a pressió a pH de 4-6, a diferència dels compostos fenòlics, no trobem cap mena de canvi en l' α -tocoferol, ja sigui en presència (60) o absència de vegetals (68).

4.2.4. MICROONES

En aquesta tècnica culinària trobem diferents estudis que arriben a certes conclusions sobre els compostos bioactius. Tots es realitzen amb l'oli d'oliva sense presència d'aliments dintre d'un microones a diferents freqüències (500-1100W), generalment durant 15 minuts simulant el procés de la cocció al microones.

4.2.4.1. Microones i esqualè

L'esqualè de l'oli d'oliva va patir una pèrdua d'aproximadament un 25% del seu contingut inicial en condicions d'escalfament al microones (69), semblant a alguns processos de fregida (17).

4.2.4.2. Microones i fitosterols

No s'ha observat cap mena d'alteració dels fitosterols de l'oli en aquest tipus de cocció (69).

4.2.4.3. Microones i carotenoides

Escalfant al microones durant uns 15 minuts mostres d'oli d'oliva verge extra a la màxima potència (1000 W en aquest cas) s'ha observat una disminució dels carotenoides a partir dels 3 minuts fins als 15 minuts (70).

4.2.4.4. Microones i vitamina E

L' α -tocoferol disminueix la seva concentració al llarg de l'escalfament a màxima potència (60). En alguns casos es va observar la desaparició per complet (69,70). Malheiro et al. (70) reporten que es va incrementar el contingut durant els primers minuts, disminuint de seguida i sent inexistent als 10 minuts.

4.2.4.5. Microones i compostos fenòlics

S'ha observat una disminució de l'hidroxitirosol en un 20-30% després de 5-10 minuts del procés al microones (9,60). Al final del tractament (15 minuts) les pèrdues van ser del 90% (9). Es va perdre per complet quan aquest procés es va allargar durant 120 minuts (71).

D'altra banda, el tirosol només es va reduir un 5% després de 9-10 minuts, i fins a un 60% aproximadament després de 15 minuts (9). En canvi, altres autors no van observar cap reducció d'aquest compost (60).

L'oleuropeïna aglicona va disminuir un 50% al cap de 6 minuts d'escalfament per microones i finalment va desaparèixer als 12-15 minuts (9). No obstant, Brenes et al. (60) només va observar una reducció del 20-30% d'oleuropeïna degut a una menor potència utilitzada del microones.

Contràriament al que s'ha observat als anteriors processos de cocció, els compostos fenòlics que tenien una major activitat antioxidant (hidroxitirosol, oleuropeïna aglicona, o-difenols) (63) semblen ser més resistents a l'exposició del microones (9).

5. DISCUSSIÓ I VISIÓ CRÍTICA

5.1. EFECTE DELS TRACTAMENTS CULINARIS I NECESSITATS DE RECERCA

La informació obtinguda no és del tot completa, ja que falten estudis sobre varis compostos bioactius. A més hi ha una dificultat a l'hora de comparar els diferents estudis i els tractaments, falta homogeneïtat de condicions degut a que alguns s'han realitzat en presència d'aliments i d'altres no, l'aliment no és sempre el mateix, cada estudi s'ha realitzat amb un temps diferent...etc. També falten estudis sobre els compostos que passen a l'aliment que es consumirà.

En la Taula 6, es resumeix la disponibilitat d'informació sobre els diferents compostos bioactius i l'efecte dels tractaments tèrmics explicats. A continuació es resumeix sota una visió crítica l'efecte de cada tractament.

Taula 6. Taula resum sobre l'efecte dels tractaments culinaris en els compostos bioactius

Compostos bioactius	Fregit		Bullit	Microones
	Deep-frying	Pan-frying		
ÀCID OLEIC	augment	no hi ha dades	no hi ha dades	no hi ha dades
ESQUALÈ	disminució entre 0-25%	no hi ha dades	no hi ha dades	disminució entre 0-25%
FITOSTEROLS	estables	no hi ha dades	no hi ha dades	estables
CAROTENOIDES	disminució (lleuger augment al llarg del temps)	no hi ha dades	no hi ha dades	disminució
VITAMINA E	disminució, desapareix en alguns casos	disminució	estable	disminució, desapareix a màxima potència
ÀCIDS TRITERPÈNICS	estables	no hi ha dades	no hi ha dades	no hi ha dades
COMPOSTOS FENÒLICS	<u>hidroxitirosol i oleuropeïna</u> : disminució entre 80-100% <u>tirosol</u> : disminució	disminució	disminució d'un 20%	<u>hidroxitirosol i oleuropeïna</u> : disminució (20-100%), desapareix a mesura que augmenta la potència i el temps d'exposició <u>tirosol</u> : disminució entre 0-60%

Fregit

Hi ha una disminució de tots els components, excepte els fitosterols i els àcids triterpènics. L'esqualè es manté força estable, encara que també disminueix a temperatures molt elevades i depenent de la varietat de l'oli. Sorprenentment, hi ha un augment de l'àcid oleic i en alguns casos també del β -caroté, tot i que no està molt clar a què és degut. Segons els autors és a causa del contingut de carotens que contenen les patates, encara que no crec que el contingut de carotens de les patates pugui justificar aquest augment de contingut a l'oli.

Serien necessaris més estudis sobre el mètode de fregit "pan-frying".

Arribem a la conclusió que durant les primeres hores de fregit ja hi ha pèrdues importants dels compostos beneficiosos per a la salut humana. Això disminueix la qualitat nutricional de l'oli i s'ha de tenir present a l'hora d'utilitzar l'oli d'oliva verge de manera prolongada. Hi ha una disminució dels efectes beneficiosos quan es fregeix a altes temperatures durant un temps prolongat (o s'utilitza moltes vegades l'oli sense recanvi).

Per altra part, en comparació amb altres olis vegetals, l'oli d'oliva mostra una gran estabilitat oxidativa en condicions de fregit gràcies al seu contingut majoritari d'àcids grassos monoinsaturats, conjuntament amb els compostos minoritaris antioxidants.

Bullit

Tal com s'ha exposat anteriorment, l'interès de conèixer l'efecte del bullit sobre els compostos bioactius de l'oli d'oliva no es deu a la necessitat de saber si hi ha canvis en l'oli que es pugui afegir a l'aigua de cocció, ja que l'aigua amb l'oli no es sol consumir. Seria interessant saber si aquests compostos passen de l'oli a l'aliment, però per això són necessaris més estudis. L'interès de conèixer l'estabilitat de l'oli d'oliva en condicions d'escalfament en presència d'aigua es deu principalment al fet que aquestes condicions es poden assimilar a les que tenen lloc durant l'elaboració de sopes i guisats, en els quals consumim tots els ingredients. Donat que manquen estudis sobre l'ebullició en sopes i guisats, podem fer referència a la informació obtinguda en estudis model d'ebullició amb oli i aigua.

Com a conclusió, a temperatures d'ebullició s'observen menors pèrdues de compostos fenòlics durant l'escalfament i no hi ha una pèrdua de l' α -tocoferol a diferència de les altres tècniques. Les pèrdues i/o lixiviació dels compostos a l'aigua depenen de molts factors (pH, presència d'aliments, metalls, etc.). D'altra banda, en el cas de guisats i sopes, la fase aquosa es consumeix, permetent ingerir els compostos bioactius perduts per lixiviació. Serien necessaris més estudis sobre l'efecte del bullit en la resta de compostos bioactius.

Microones

Pel que fa l'escalfament per microones, es produeixen pèrdues significatives a mesura que augmenta el temps d'exposició i major potència utilitzada. Igual que en la fregida, hi ha pèrdues de tots els compostos menys dels fitosterols. En aquest procés culinari també serien necessaris més estudis sobre l'efecte del procés en tots els compostos bioactius esmentats.

5.2. COMPARATIVA: FREGIT/BULLIT/MICROONES

Si comparem els tres tipus de cocció dels quals hem parlat en aquest treball podem veure que els tres causen pèrdues dels compostos bioactius, amb efectes perjudicials sobre la qualitat nutricional dels olis.

Si considerem l'efecte del microones i el fregit, veiem que els compostos fenòlics són més resistents a l'exposició a microones. Aquest tractament no degrada tant els compostos com les altes temperatures del fregit.

Si es comparen els processos culinaris de bullir i fregir s'observa una reducció molt menor amb el primer, segurament degut a l'aplicació d'una temperatura inferior. Durant la fregida (180°C) hi ha una pèrdua d'un 90% de gairebé tots els compostos fenòlics, sobretot l'hidroxitirosol i els seus derivats, en canvi en l'ebullició (100°C), les pèrdues són del 20%. A més, la pèrdua total de l' α -tocoferol quan fregim és molt llunyana de l'estabilitat que mostra durant l'ebullició.

6. CONCLUSIONS

Recollint les informacions més rellevants he pogut arribar a unes conclusions que ens mostren que l'oli d'oliva verge actua com antioxidant majoritàriament, té efectes beneficiosos sobre la salut i té una gran resistència tèrmica. Aquesta resistència s'atribueix majoritàriament als compostos fenòlics conjuntament amb la vitamina E. Aquests li proporcionen a l'oli estabilitat en front a l'oxidació, però l'eficàcia d'aquests antioxidants disminueix amb les altes temperatures, i a mesura que actuen com a antioxidants es degraden i disminueixen la seva concentració a l'oli.

Seguidament, durant els processos culinaris, en general hi ha una disminució de tots els components, sent l'hidroxitirosol i l' α -tocoferol els més afectats per el tractament tèrmic. Són excepcions els àcids triterpènics i fitosterols, que es mantenen estables en tots els tractaments, i no presenten pèrdues significatives.

Les pèrdues dels compostos s'intensifiquen a major temperatura i a major temps de cocció ja sigui en presència o no presència d'aliments.

Per acabar, he corroborat que utilitzant els processos culinaris esmentats, es perd part de la qualitat nutricional de l'oli d'oliva verge. D'altra banda, alguns compostos bioactius es mantenen al llarg dels tractaments, com els fitosterols, els àcids triterpènics i en gran mesura l'esqualè. Tot i així, si es vol cuinar amb oli d'oliva verge i aprofitar al màxim tots els compostos bioactius i obtenir el màxim benefici, s'hauria de fer a mínima temperatura i en el menor temps possible.

7. APORTACIONS I SUGGERIMENTS

Trobem diferents estudis sobre l'efecte del tractament tèrmic dels compostos bioactius de l'oli d'oliva, però la majoria no són en condicions reals d'ús domèstic. Seria positiu tenir més estudis, sobretot aquells que igualessin les condicions. També a nivell del tipus d'oliva que s'utilitza per fer l'estudi. Per obtenir unes conclusions viables a nivell domèstic caldria realitzar estudis amb condicions reals de cocció (temps, temperatura i la presència d'aliments). No tots els estudis són procedits en condicions reals per abordar l'efecte real de la cuina sobre la composició de l'oli i per tant la seva biodisponibilitat i efectes sobre la salut.

Apart de veure els efectes sobre l'oli quan s'utilitza com a mitjà de transferència de calor, trobo que seria interessant veure quina proporció de compostos bioactius es transfereixen a l'aliment, aplicant-ho també a diferents tipus d'aliments. En aquest treball hem descrit alguns estudis d'aquest tipus a l'apartat 4.2.2. però el nombre d'estudis sobre aquest tema és molt escàs i s'hi hauria d'incidir més en un futur.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Boatella J, Contreras J. Los aceites de oliva de Cataluña. Barcelona: Edicions 62; 2008. 189 p.
2. Herrera C. Saber de Aceite. Barcelona: Styria; 2008. 235 p.
3. Vera Hernández M. Aceite de oliva virgen extra. 1st ed. Antonio Madrid Vicente, editor. Madrid: AMV Ediciones; 2011. 302 p.
4. FAO/WHO. CODEX Alimentarius: Norma para los aceites de oliva y aceites de orujo de oliva. CODEX Aliment. 2015;
5. López M del C, López H. Grasas y aceites. In: Tratado de Nutrición. Madrid: Médica Panamericana; 2010. p. 361–95.
6. CEE. Reglamento Delegado (UE) 2016/2095 de la comisión de 26 de Septiembre de 2016 que modifica el Reglamento (CEE) N° 2568/91, relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis. 2016;
7. Casal S, Malheiro R, Sendas A, Oliveira BPP, Pereira JA. Olive oil stability under deep-frying conditions. Food Chem Toxicol. 2010;48(10):2972–9.
8. Santos CSP, Cruz R, Cunha SC, Casal S. Effect of cooking on olive oil quality attributes. Food Res Int. 2013;54(2):2016–24.
9. Cerretani L, Bendini A, Rodriguez-Estrada MT, Vittadini E, Chiavaro E. Microwave heating of different commercial categories of olive oil: Part I. Effect on chemical oxidative stability indices and phenolic compounds. Food Chem. 2009;115(4):1381–8.
10. Alicia F, Thea L. La dieta mediterránea, Un estilo de vida actual.
11. Kwan HY, Chao X, Su T, Fu X, Tse AKW, Fong W fun, et al. The anticancer and antiobesity effects of Mediterranean diet. Crit Rev Food Sci Nutr. 2017;57(1):82–94.
12. Schwingshackl L, Missbach B, König J, Hoffmann G. Adherence to a Mediterranean diet and risk of diabetes: A systematic review and meta-analysis. Public Health Nutr. 2015;18(7):1292–9.
13. Karstens AJ, Tussing-Humphreys L, Zhan L, Rajendran N, Cohen J, Dion C, et al. Associations of the Mediterranean diet with cognitive and neuroimaging phenotypes of dementia in healthy older adults. Am J Clin Nutr. 2019;109(2):361–8.
14. Estruch R, Ros E, Salas-Salvadó J, Covas M-I, Corella D, Arós F, et al. Primary Prevention of Cardiovascular Disease with a Mediterranean Diet Supplemented with Extra-Virgin Olive Oil or Nuts. N Engl J Med. 2018 Jun 21;378(25):e34.
15. Europea A, Alimentaria S. Una investigación del IMIM clave para la aprobación de una alegación en salud de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA). 2011;

16. Covas M-I, de la Torre R, Fitó M. Virgin olive oil: a key food for cardiovascular risk protection. *Br J Nutr.* 2015;113(S2):S19–28.
17. Allouche, Gaforio JJ, Beltrán G, Uceda Y, Jiménez A. How Heating Affects Extra Virgin Olive Oil Quality Indexes and Chemical Composition. *J Agric Food Chem.* 2007;55(23):9646–54.
18. Salta FN, Kalogeropoulos N, Karavanou N, Andrikopoulos NK. Distribution and retention of phytosterols in frying oils and fried potatoes during repeated deep and pan frying. *Eur Food Res Technol.* 2008;227(2):391–400.
19. Gil Á, Juárez M FJ. Influencia de los procesos tecnológicos sobre el valor nutritivo de los alimentos. In: *Tratado de Nutrición*. 2a ed. Madrid : Médica Panamericana; 2010. p. 529–62.
20. Astley S, Finglas P. Nutrition and Health. *Ref Modul Food Sci.* 2016;1–6.
21. Plumb J, Pigat S, Bompola F, Cushen M, Pinchen H, Nørby E, et al. eBASIS (Bioactive substances in food information systems) and bioactive intakes: Major updates of the bioactive compound composition and beneficial bioeffects database and the development of a probabilistic model to assess intakes in Europe. *Nutrients.* 2017;9(4):1–15.
22. Stadnik J, Keska P. Meat and fermented meat products as a source of bioactive peptides. *Acta Sci Pol Technol Aliment.* 2015;14(3):181–90.
23. Carbonell-Capella JM, Buniowska M, Barba FJ, Esteve MJ, Frígola A. Analytical methods for determining bioavailability and bioaccessibility of bioactive compounds from fruits and vegetables: A review. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2014;13(2):155–71.
24. Guillaume C, De Alzaa F, Ravetti L. Evaluation of chemical and physical changes in different commercial oils during heating. *Acta Sci Nutr Heal.* 2018;2(6):2–11.
25. Covas M-I, Ruiz-Gutierrez V, Torre R de la, Kafatos A, Lamuela-Raventos RM, Osada J, et al. Minor Components of Olive Oil: Evidence to Date of Health. *Nutr Rev.* 2006;64(October):20–30.
26. Serreli G, Deiana M. Biological Relevance of Extra Virgin Olive Oil Polyphenols Metabolites. *Antioxidants.* 2018;7(12):170.
27. EFSA. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for fats, including saturated fatty acids, polyunsaturated fatty acids, monounsaturated fatty acids, trans fatty acids, and cholesterol. *EFSA J.* 2016;8(3):1–107.
28. Reglamento (UE) N° 432/2012 DE LA COMISIÓN de 16 de mayo de 2012 por el que se establece una lista de declaraciones autorizadas de propiedades saludables de los alimentos. *D Of la Unión Eur.* 2012;(6).
29. Samieri C, Féart C, Proust-Lima C, Peuchant E. Olive oil consumption , plasma oleic acid

- , and stroke incidence: the Three-City Study. *Neurology*. 2011;1–8.
30. FAO. Grasas y ácidos grasos en nutrición humana Consulta de expertos. 2012.
 31. Chowdury R, Warnakula S, Kunutsor S, Crowe F, Ward H, Johnston L, et al. Annals of Internal Medicine Association of Dietary , Circulating , and Supplement Fatty Acids With Coronary Risk. *Ann Intern Med*. 2013;160(6):398–406.
 32. Schwingshackl L, Hoffmann G. Monounsaturated fatty acids and risk of cardiovascular disease: Synopsis of the evidence available from systematic reviews and meta-analyses. *Nutrients*. 2012;4(12):1989–2007.
 33. Smith TJ. Squalene: potential chemopreventive agent. *Expert Opin Investig Drugs*. 2005;9(8):1841–8.
 34. Owen RW, Mier W, Giacosa A, Hull WE, Spiegelhalder B, Bartsch H. Phenolic compounds and squalene in olive oils: The concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem Toxicol*. 2000;38(8):647–59.
 35. Ostlund RE. Phytosterols in Human Nutrition. *Annu Rev Nutr*. 2002;22(1):533–49.
 36. Rocco A, Fanali S. Analysis of phytosterols in extra-virgin olive oil by nano-liquid chromatography. *J Chromatogr A*. 2009;1216(43):7173–8.
 37. Bartłomiej S, Justyna RK, Ewa N. Bioactive compounds in cereal grains – occurrence, structure, technological significance and nutritional benefits – a review. *Food Sci Technol Int*. 2012;18(6):559–68.
 38. González Jiménez E, Álvarez Ferre J. Estatinas: Características y Efectos sobre el Control Lipídico en el Niño y Adolescente Obeso. *Rev Clínica Med Fam*. 2011;4(1):69–75.
 39. Jesch ED, Carr TP. Food ingredients that inhibit cholesterol absorption. *Prev Nutr Food Sci*. 2017;22(2):67–80.
 40. Muñoz A, Alvarado C, Encina C. Fitoesteroles y fitoestanoles : Propiedades saludables. *Horizonte Med*. 2011;11(2):93–100.
 41. Beltrán B, Estévez R, Cuadrado C, Jiménez S, Olmedilla Alonso B. [Carotenoid data base to assess dietary intake of carotenes, xanthophylls and vitamin A; its use in a comparative study of vitamin A nutritional status in young adults]. *Nutr Hosp*. 2012;27(4):1334–43.
 42. Roca M. et al. Metabolismo de carotenoides en el fruto del olivo y sus modificaciones en el procesado industrial. 2017;(December).
 43. Sluijs I, Beulens JWJ, Grobbee DE, van der Schouw YT. Dietary Carotenoid Intake Is Associated with Lower Prevalence of Metabolic Syndrome in Middle-Aged and Elderly Men. *J Nutr*. 2009;139(5):987–92.
 44. Tanumihardjo SA. Carotenoids and human health. *Carotenoids Hum Heal*. 2013;55:1–

- 331.
45. Deiana M, Rosa A, Cao CF, Pirisi FM, Bandino G, Dessi MA. Novel approach to study oxidative stability of extra virgin olive oils: Importance of α -tocopherol concentration. *J Agric Food Chem*. 2002;50(15):4342–6.
 46. Schneider C. Chemistry and biology of vitamin E. *Mol Nutr Food Res*. 2005;49(1):7–30.
 47. Medina E, Ruíz-Méndez MV, Castro A de, García A, Brenes M, Romero C. Triterpenic acids in table olives. *Food Chem*. 2009;118(3):670–4.
 48. López-Biedma A, Campos M, Gaforio JJ, Sánchez-Quesada C, Warleta F, Beltrán G. Bioactive Properties of the Main Triterpenes Found in Olives, Virgin Olive Oil, and Leaves of *Olea europaea*. *J Agric Food Chem*. 2013;61(50):12173–82.
 49. Kalogeropoulos N, Chiou A, Mylona A, Ioannou MS, Andrikopoulos NK. Recovery and distribution of natural antioxidants (α -tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after pan-frying of Mediterranean finfish in virgin olive oil. *Food Chem*. 2007;100(2):509–17.
 50. Tripoli E, Giammanco M, Tabacchi G, Di Majo D, Giammanco S, La Guardia M. The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutr Res Rev*. 2005;18(01):98.
 51. EFSA. Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to polyphenols in olive and protection of LDL particles from oxidative damage (ID 1333, 1638, 1639, 1696, 2865), maintenance of normal blood HDL cholesterol concentrations (ID 1639), mainte. *EFSA J*. 2016;9(4):2033.
 52. de la Torre R, Pérez-Mañá C, Fitó M, Khymenets O, Pujadas M, Pastor A, et al. Metabolic disposition and biological significance of simple phenols of dietary origin: hydroxytyrosol and tyrosol. *Drug Metab Rev*. 2016;48(2):218–36.
 53. Goldsmith CD, Bond DR, Jankowski H, Weidenhofer J, Stathopoulos CE, Roach PD, et al. The olive biophenols oleuropein and hydroxytyrosol selectively reduce proliferation, influence the cell cycle, and induce apoptosis in pancreatic cancer cells. *Int J Mol Sci*. 2018;19(7):1–17.
 54. Fitó M, de la Torre R, Farré-Albaladejo M. Bioavailability and antioxidant effects of olive oil phenolic compounds in humans: a review. 2007;43(Imim):375–81.
 55. Covas M, Fito M, Farre M. SHORT COMMUNICATION Tyrosol and hydroxytyrosol are absorbed from moderate and sustained doses of virgin olive oil in humans. 2000;(2003):186–90.
 56. Atzeri A, Lucas R, Incani A, Peñalver P, Zafra-Gómez A, Melis MP, Pizzala R, Morales JC DM. Hydroxytyrosol and tyrosol sulfate metabolites protect against the oxidized cholesterol pro-oxidant effect in Caco-2 human enterocyte-like cells. *Food Funct*. :337–

- 46.
57. Beauchamp, GK., Keast, RSJ., Morel, D., Lin, J., Pika, J., Han, Q., Lee, CH., Smith, AB., Breslin P. Ibuprofen-like activity in extra-virgin olive oil. *Nature*. 2005;5–6.
58. Bremer GC, Connell KN, Ngai C, Pham AT, Wang S, Flynn M, et al. Changes in chemical compositions of olive oil under different heating temperatures similar to home cooking. *J Food Chem Nutr*. 2016;04(01):7–15.
59. Santos CSP, García LM, Cruz R, Cunha SC, Fernandes JO, Casal S. Impact of potatoes deep-frying on common monounsaturated-rich vegetable oils: a comparative study. *J Food Sci Technol*. 2019;56(1):290–301.
60. Brenes M, García A, Dobarganes MC, Velasco J, Romero C. Influence of thermal treatments simulating cooking processes on the polyphenol content in virgin olive oil. *J Agric Food Chem*. 2002;50(21):5962–7.
61. Pellegrini N, Visioli F, Buratti S, Brighenti F. Direct analysis of total antioxidant activity of olive oil and studies on the influence of heating. *J Agric Food Chem*. 2001;49(5):2532–8.
62. Gómez-Alonso S, Fregapane G, Desamparados Salvador M, Gordon MH. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of virgin olive oil during frying. *J Agric Food Chem*. 2003;51(3):667–72.
63. Carrasco-Pancorbo A, Cerretani L, Bendini A, Segura-Carretero A, Lercker G, Fernández-Gutiérrez A. Evaluation of the influence of thermal oxidation on the phenolic composition and on the antioxidant activity of extra-virgin olive oils. *J Agric Food Chem*. 2007;55(12):4771–80.
64. Daskalaki D, Kefi G, Kotsiou K, Tasioula-Margari M. Evaluation of phenolic compounds degradation in virgin olive oil during storage and heating. *J Food Nutr Res*. 2009;48(1):31–41.
65. Andrikopoulos NK, Kalogeropoulos N, Falirea A, Barbagianni MN. Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *Int J Food Sci Technol*. 2002;37(2):177–90.
66. Ramírez-Anaya JDP, Samaniego-Sánchez C, Castañeda-Saucedo MC, Villalón-Mir M, De La Serrana HLG. Phenols and the antioxidant capacity of Mediterranean vegetables prepared with extra virgin olive oil using different domestic cooking techniques. *Food Chem*. 2015;188:430–8.
67. Nissiotis M, Tasioula-Margari M. Analytical, Nutritional and Clinical Methods Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. 2002;77:371–6.
68. Silva L, Garcia B, Paiva-Martins F. Oxidative stability of olive oil and its polyphenolic

- compounds after boiling vegetable process. *LWT - Food Sci Technol*. 2010;43(9):1336–44.
69. Albi T, Lanzón A, Guinda A, Pérez-Camino MC, León M. Microwave and Conventional Heating Effects on Some Physical and Chemical Parameters of Edible Fats. *J Agric Food Chem*. 2002;45(8):3000–3.
70. Malheiro R, Oliveira I, Vilas-Boas M, Falcão S, Bento A, Pereira JA. Effect of microwave heating with different exposure times on physical and chemical parameters of olive oil. *Food Chem Toxicol*. 2009;47(1):92–7.
71. Albi T, Lanzón A, Guinda A, León M, Pérez-Camino MC. Microwave and Conventional Heating Effects on Thermoxidative Degradation of Edible Fats. *J Agric Food Chem*. 1997;45(10):3795–8.